 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Umwandlung von Ameisensäure in Methylalkohol.

Von **Ad. Lieben** und **A. Rossi** [1].

In unseren Untersuchungen über den normalen Butylalkohol, wobei wir ansehnliche Mengen buttersauren gemengt mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation unterwarfen, beobachteten wir, dass der erhaltene rohe Butyraldehyd, auch dann wenn reiner buttersaurer Kalk zu seiner Bereitung angewandt worden war, eine flüchtige aldehydartige Substanz in geringer Menge enthielt. Durch nascirenden Wasserstoff liessen sich die flüchtigeren Partien des rohen Aldehyds, gleich dem Butyraldehyd selbst, in Alkohol verwandeln und als die so erhaltenen Alkohole zum Behufe leichterer Trennung mit Jodwasserstoffsäure behandelt wurden, erhielten wir ein Jodür, das durch seinen Siedepunkt wie durch seine Zusammensetzung sich dem Jodmethyl näherte. Das Jodmethyl musste offenbar aus Methylalkohol und dieser konnte nur aus Formaldehyd [2] entstanden sein. Wir wurden

---

[1] Im Jännerheft der Annal. der Chem. und Pharm. (ausgegeben am 14. Jänner 1871) S. 119, hat Linnemann dasselbe Resultat angezeigt, während wir das unserige in der Sitzung vom 19. Jänner der Akademie mitgetheilt haben (s. Anzeiger 1871, S. 14). Da die Unabhängigkeit unserer Untersuchung danach nicht zweifelhaft sein kann, glauben wir das Recht zu haben, sie hier darzulegen. Bei der geringen Differenz in den obigen Daten der Publication und bei dem Umstande, dass wir die auf Versuche gestützte Überzeugung von der Umwandlung der Ameisensäure in Formaldehyd und Methylalkohol schon ein Jahr vorher gelegentlich unserer Untersuchungen über den normalen Butylalkohol erlangt hatten, glauben wir, dass man billigerweise unsern Anspruch auf Entdeckung dieser Thatsache nicht geringer als den Linnemann's anschlagen wird.

[2] Wir gebrauchen die Bezeichnung Formaldehyd statt Methylaldehyd, weil sie ebenso wie die entsprechenden Bezeichnungen Acet-, Propion-, Butyr- etc. Aldehyd nicht zu Verwechslungen Anlass gibt. Bekanntlich versteht z. B. Kolbe unter Methylaldehyd den von Anderen Äthylaldehyd genannten Körper, unter Äthylaldehyd den Körper, der von Andern Propylaldehyd genannt wird, u. s. w.

also durch unsere Untersuchung dahin geführt anzunehmen, dass der ameisensaure Kalk, den wir bei der angeführten Operation im Überschuss relativ zum buttersauren Kalk angewandt hatten, bei der Destillation Formaldehyd geliefert hat und dass der Formaldehyd fähig ist, wie die anderen Aldehyde, mit nascirendem Wasserstoff sich zu Alkohol zu verbinden.

Bekanntlich hat Hofmann[1] vor wenigen Jahren den Formaldehyd entdeckt. Er erhielt ihn, indem er einen mit Holzgeistdämpfen beladenen Luftstrom auf eine glühende Platinspirale streichen liess. Die abziehenden condensirten Dämpfe enthielten eine Substanz in Lösung, die ammoniakalische Silberlösung reducirt und von der Hofmann nachwies, dass sie Formaldehyd ist, indem er mittelst Schwefelwasserstoff daraus ein Sulfür $C_3H_6S_3$ darstellte; auch zeigte er dass sie fähig ist, sich in eine starre Modification zu verwandeln, der wahrscheinlich die Formel $C_3H_6O_3$ zukommt und die mit dem schon früher bekannten sogenannten Dioxymethylen identisch ist. Indessen ist über die chemischen Eigenschaften des Formaldehyds bisher noch wenig und über seine physikalischen nur so viel bekannt, dass er gasförmig ist.

Die Theorie liess vorhersehen, dass das allgemeine Verfahren zur Darstellung der Ketone auf ameisensauren Kalk angewandt ein Keton CH_2O liefern werde, das in diesem Falle mit dem Formaldehyd zusammenfällt. In der That hat E. Mulder[2] diesen Versuch angestellt und ein Silberoxyd reducirendes Destillat erhalten, das die Eigenschaften des Hofmann'schen Formaldehyds zu haben schien. Um die Gegenwart dieses Körpers über die theoretische Wahrscheinlichkeit zu erheben und experimentell mit Sicherheit festzustellen, wäre es wohl noch wünschenswerth gewesen, in der Art, wie dies Hofmann gethan hat, eines der charakteristischen Umwandlungsproducte, wie etwa die starre Modification oder das Sulfür, daraus darzustellen.

Wir unterwarfen genau in der Weise, wie wir bei Darstellung des normalen Butyraldehyds beschrieben haben, feingepulverten

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. CXLV, 357. S. ferner Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 152 u. III, 584.

[2] Zeitschr. f. Chemie, 1868, S. 265.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ameisensauren Kalk, der bei 100° getrocknet worden war, in Portionen zu 10 Grm. aus kleinen Glasretorten der trockenen Destillation. Die entweichenden Gase und Dämpfe wurden durch ein von Kältemischung umgebenes U-Rohr, das unten mit einem Abflussrohr versehen war, geleitet. In einer Operationsreihe verarbeiteten wir 100, in einer zweiten 150 Grm. ameisensauren Kalk. Das an Menge sehr geringe condensirte Product besass einen aldehydartigen, zugleich aber auch empyreumatischen Geruch. Es stellte eine wasserhelle und zum Theil wohl auch aus Wasser bestehende Flüssigkeit dar, auf der eine kleine bräunliche Schicht schwamm. Mit ammoniakalischer Silberlösung gab es, wie schon Mulder beobachtet hat, eine starke Reduction. Es lag nicht in unserer Absicht den Formaldehyd selbst, der voraussetzlich hier vorlag, genauer zu studiren, besonders da man in dieser Beziehung weitere Aufschlüsse von Hofmann erwarten darf. Wir übertrugen also das gesammte Destillat in die etwa 20fache Menge Wasser und setzten zur Umwandlung in Alkohol portionenweise äquivalente Mengen Natriumamalgam und Schwefelsäure zu, während zugleich durch Eiswasser gekühlt wurde. Als schliesslich abdestillirt wurde, gab das Destillat noch immer starke Silberreduction und diese konnte selbst durch wiederholte Behandlung mit Natriumamalgam und Schwefelsäure nicht zum Verschwinden gebracht werden. Die wässerige Lösung wurde dann von dem unlöslichen Öl (das theils, wie schon oben erwähnt, vom rohen Aldehyd stammte, theils vielleicht, wie sonst bei Aldehyden durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff entstanden war) abfiltrirt und durch eine Reihe von Destillationen und Zusatz von kohlensaurem Kalium zu den ersten Fractionen eine flüchtige alkoholische Substanz abgeschieden, die alle Eigenschaften des Methylalkohols besass. Durch Destillation wurde der Alkohol noch von etwas höhersiedendem, in Wasser unlöslichem Öl, von der Natur des früher durch Filtration beseitigten Öles, getrennt und durch Behandlung mit geschmolzenem kohlensaurem Kalium, später mit Kalk getrocknet. Er besass den Geruch von unreinem Methylalkohol, siedete unter heftigem Stossen bei 66—67°, war in Wasser löslich und durch Kaliumcarbonat daraus abscheidbar. Die Menge Methylalkohol, die aus den verarbeiteten 250 Grm. ameisensaurem Kalk erhalten

wurde, betrug 3—4 Grm. Obgleich diese Zahl, da wir nicht auf quantitative Bestimmung der Ausbeute ausgegangen waren, nur als untere Grenze gelten kann, so zeigt sie doch, dass die Ausbeute an Methylalkohol, resp. an Formaldehyd, eine relativ geringe ist.

Um der Natur des erhaltenen Products vollkommen sicher zu sein, schlossen wir es mit rauchender Jodwasserstoffsäure, mit der es sich vollkommen mischt, in Glasröhren ein. Die Reaction begann schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich nach einiger Zeit ein schweres Öl abschied, und wurde durch Erhitzen auf 100° vervollständigt. Das so erhaltene schwere Öl wurde getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt, wobei der grösste Theil von 43—44° überging. Schon der Siedepunkt, der Geruch und das bedeutende specifische Gewicht, so gross dass Chlorcalcium auf der Flüssigkeit schwamm, liessen keinen Zweifel, dass das Product Jodmethyl war. Die folgende Analyse bestätigt dies.

0·6286 Grm. gaben 0·2008 Grm. CO_2 und 0·1221 Grm. H_2O.
0·5031 Grm. gaben, bei der Jodbestimmung nach Carius, 0·8206 Grm. Ag J. und 0·0036 Grm. Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	CH_3J
Kohlenstoff	8·71	8·45
Wasserstoff	2·16	2·11
Jod	88·99	89·44

Wir haben endlich noch das Jodmethyl durch Erwärmung mit trockenem oxalsaurem Silber in das so charakteristische Methyloxalat übergeführt, welches bei stärkerem Erhitzen abdestillirte und in der Vorlage sogleich und vollständig zu weissen Krystallen erstarrte.

Wir betrachten durch diese Untersuchungen als erwiesen, dass das aus ameisensaurem Kalk durch trockene Destillation erhaltene Product wirklich Formaldehyd ist, wie man es erwarten durfte, und dass dieser bisher noch wenig gekannte Körper, gleich allen übrigen Aldehyden, sich direct mit Wasserstoff zu verbinden vermag, indem er Methylalkohol liefert.

Da wir schon früher gezeigt haben, dass man allgemein durch Erhitzen von ameisensaurem Kalk mit dem Salz einer fetten

Säure diese letztere in den entsprechenden Aldehyd und weiter in Alkohol verwandeln kann, und da man anderseits vom Alkohol durch die Methode der Cyanüre leicht zur nächst höheren fetten Säure gelangt, so kann man mit abwechselnder Anwendung dieser zwei Methoden die ganze Reihe der normalen Alkohole und fetten Säuren, und zwar von den Elementen ausgehend, aufbauen. In der That lässt sich bekanntlich die Ameisensäure, die, wie wir eben bewiesen haben, Methylalkohol, somit weiterhin Cyanmethyl, Essigsäure etc. darzustellen erlaubt, aus Kohlensäure oder Kohlenoxyd also aus den Elementen darstellen. Experimentell haben wir diese Synthesen bereits bis zum normalen Amylalkohol und zur normalen Capronsäure durchgeführt.

Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass, wenn wir auch den Formaldehyd nicht rein dargestellt haben und vielleicht seine Verdichtung in den beschriebenen Versuchen durch Gegenwart von etwas Wasser und von anderen condensirbaren Substanzen erleichtert werden mochte, es doch danach wahrscheinlich ist, dass der Formaldehyd zu den leicht condensirbaren Gasen gehört und sein Siedepunkt schwerlich tief unter 0° liegen dürfte.